論 文

Plastic Flow of Amorphous Poly(vinyl chloride) in the Glassy State

by

Yukuo NANZAI

Faculty of Engineering, Osaka City University, Sumiyoshi-ku, Osaka 558

Tensile flow of amorphous poly(vinyl chloride) in the glassy state was examined. The behavior at the lower yield point was compared with the behavior at the upper yield point that had been considered to be a state of pure plastic flow. As was found previously for other polymers, the upper yield point was influenced significantly by the glass transition, while the lower yield point was not. The upper and lower yield points were examined in terms of phenomenologies by Roetling, Bauwens et al. and Brady et al. and of molecular theories by Robertson and by Argon for plastic flow of glassy polymers. No satisfactory agreements of the theories were seen with our results for the upper yield point. However, Robertson's structural temperature theory showed a fairly good agreement with our results obtained at the lower yield point as well as with those for other amorphous polymers reported elsewhere.

非晶ポリ塩化ビニルのガラス状態における塑性流れ^{*1}南 斎 征 夫^{*2}

(原稿受理：1982年6月28日)

1. 緒 言

線状無定形高分子をガラス状態で単軸定速延伸すると、真の応力-ひずみ曲線は、降伏点と呼ばれている応力極大点(上降伏点)を示す。さらに延伸すると応力降下を経て、応力極小(下降伏点)の状態を保った後、応力は再び徐々に増加し始める。これら上下の降伏点は塑性流れの状態とみることができ、とりわけ上降伏点については数多くの現象論的および理論的検討が加えられてきた^{1)~3)}。しかし、数種の高分子材料による筆者の検証によれば^{4),5)}、上降伏点における実験データは塑性流れ理論との適合性が必ずしも良くはない。これに対して、下降伏点における実験データは、塑性流れの分子論と多くの場合^{4),5)}よく一致する。このことは、上降伏点での挙動を純粋な塑性流れの状態とする従前の説明が成立し難いことを示すものである。

本研究では、上記の検証結果をさらに確かめるため、非晶ポリ塩化ビニル(PVC)を試料として、ガラス領域からガラス転移領域にわたり、上下の降伏点に関して詳細なデータを求めた。以下でその結果を示すとともに、上下の降伏点について塑性流れの理論を検証した。

2. 実 験

厚さ 2mm の市販の非晶ポリ塩化ビニル板(素材の PVC は鐘淵化学製)より幅 5mm、長さ 50mm の平行部を持つ試験片を切り出した。加工後、試験片を96℃で2時間保持した後徐冷し、熱処理した。なお、熱処理後偏光顕微鏡観察により試料が非晶質であることを確認した。この試験片を用いてインストロン型の材料試験機により、単軸延伸試験および応力緩和試験を行った。

3. 実験結果および考察

3・1 ガラス状態における非晶高分子の塑性流れの分子論

*1 本報を“固体高分子の塑性流れに関する研究”第3報とする。

*2 大阪市立大学工学部 〒558 大阪市住吉区杉本3-3-138

Roetling⁶⁾, Zitek ら⁷⁾, Bauwens ら⁸⁾および Brady ら⁹⁾は、上降伏点について得た塑性流れの活性化エネルギーの値に基づいて、流れには副分散の分子運動が関係すると説明した。

一方、これらの現象論に対して、Robertson²⁾と Argon³⁾は、流れが主鎖のミクロブラウン運動によるとする理論を提案した。Robertson は、ガラス状態の分子鎖のコンフォメーションはせん断応力によって、メルトの分子鎖のコンフォメーションへと活性化され、よってガラスの流れが起こると考えた。Robertson によれば、ガラス状高分子の流れのせん断ひずみ速度 $\dot{\gamma}$ とせん断応力 τ の関係は、

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta_{th}} \quad (1)$$

で与えられ、粘度 η_{th} は

$$\eta_{th} = A \exp\left(\frac{\Delta H_{\eta}}{RT}\right) \quad (2)$$

である。式(2)の活性化エネルギー ΔH_{η} は、構造温度 θ_1 ¹⁰⁾ における粘弾性的緩和時間の見掛けの活性化エネルギー ΔH_a とほぼ等しく、WLF 式により¹¹⁾

$$\Delta H_{\eta} = \Delta H_a = \frac{2.303RC_1^g C_2^g \theta_1^2}{(\theta_1 - T_g + C_2^g)^2} \quad (3)$$

で与えられる。ここに、構造温度 θ_1 は次式で表される¹²⁾。

$$\theta_1 = \Delta E/k \ln \left\{ \frac{2v_e \tau \left[\ln \frac{1 + \exp\{-(\Delta E - v_e \tau + p\Omega)/kT\}}{1 + \exp(-\Delta E/k\theta_g)} \right]}{kT} + \left(\frac{v_e \tau}{kT} + \frac{p\Omega}{kT} + \frac{\Delta E}{k\theta_g} \right) \frac{\exp(-\Delta E/k\theta_g)}{1 + \exp(-\Delta E/k\theta_g)} \right\}^{-1} - 1 \quad (4)$$

ただし、 ΔE はセグメントの活性化の前後のポテンシャル・エネルギー差、 v_e は1個のセグメントの容積、 θ_g は周囲温度 T に対してコンフォメーションが平衡する温度、 p は静水圧、 Ω は Duckett ら¹²⁾が提案した静水圧活性化体積である。

Argon は、Robertson 理論と同様に、応力によるコンフォメーションの変化がガラスの流れに寄与すると考え、 τ 、 $\dot{\gamma}$ および p の関係を次式で与えた。

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_f^*}{kT}\right) \quad (5)$$

ただし、

$$\Delta G_f^* = \frac{3\pi\mu\omega^2 a^3}{16(1-\nu)} \left[1 - 8.5(1-\nu)^{5/6} \left(\frac{\tau}{\mu} \right)^{5/6} \right] + 0.15\omega^2 a^3 \left(1 - \frac{0.6}{\omega} \right)^2 p \quad (6)$$

ここに、 μ はせん断弾性係数、 ν はポアソン比、 ω および a は分子定数である。

本報では、PVC の上降伏点および下降伏点における応力、ひずみ速度および温度の関係を明らかにし、ガラス状高分子の塑性流れの分子論との適合性を検討した。

3・2 ΔH_a およびガラス転移温度 T_g

Robertson 理論の検証に必要な ΔH_a と温度の関係を Fig. 1 に示した。図の実線は供試々料の緩和縦弾性率 $E(t)$ から求めた値であり、一方破線は $E(t)$ の高温側データより決定された WLF 係数 $C_1^g = 14.7$, $C_2^g = 32.6$ を使って、WLF のエネルギー式により計算した値である。実線と破線はガラス転移点のごく近傍を除きほぼ一致する。なお、 ΔH_a の実測値がピークとなる温度を試料のガラス転移温度 T_g とみなし、 $T_g = 63^\circ\text{C}$ とした。

3・3 上降伏点における塑性流れ

上降伏点における真の引張応力および引張りひずみ速度を、それぞれ σ_u および $\dot{\epsilon}$ とし、Fig. 2 に示すように結果を σ_u/T と $\log \dot{\epsilon}$ の関係で表した。ただし、 σ_u と $\dot{\epsilon}$ は試料が体積変化を起こさず、均一に伸びたものとして計算した値である。データに合わせて引いた実線は、緩やかに湾曲する曲線となり、また温度が上昇するにつれて曲線間隔が広がる。この結果は、ガラス転移

Fig. 1 Temperature dependence of apparent activation energy ΔH_a for viscoelastic relaxation of poly(vinyl chloride).

Fig. 2 Ratio of upper yield stress σ_u to temperature T for PVC plotted against logarithm of strain rate $\dot{\epsilon}$.

が σ_u の挙動に大きく影響していることの現れであり、既に報告した他の高分子（ポリメタクリル酸メチル⁴⁾、ポリスチレンおよびポリカーボネート⁵⁾）の場合と定性的に同じである。ところで、Roetling ら^{6)~8)}は1ないし2個の Eyring 式¹³⁾によって、 σ_u の挙動を整理できているが、これはデータの傾向が直線的で、かつ転移の影響がない場合に限られる。したがって、Fig. 2 のデータにこの方法を適用することは、既報の場合と同様に困難である。

Robertson の指数型の粘度式(2)を、次に検討してみよう。ここでは前報⁵⁾と同じく、伸長粘度の実験値 $\bar{\eta}_{ex} = \sigma_u / \dot{\epsilon}$ と、式(2)、(3)、(4)および $\bar{\eta}_{th} = 3\eta_{th}$ の関係より求まる伸長粘度の理論値 $\bar{\eta}_{th}$ を比較した。 η_{th} は式(4)、(3)、(2)の順に計算して求め、式(4)の計算では $\tau = \sigma_u/2$ および $p = -\sigma_u/3$ を代入し、 ΔE には Gibbs ら¹⁴⁾ による $\Delta E = 4.86 \text{ kJ/mol}$ を、 v_e には室温での試料の密度から求めた $v_e = 0.0755 \text{ nm}^3$ を用いた。 θ_g は、 $T < T_g$ の時 $\theta_g = T_g = 336 \text{ K}$ 、 $T \geq T_g$ の時 $\theta_g = T$ とした²⁾。また、式(2)の定数 A は、 $T = T_g$ において $\eta_{th} = \eta_g = 10^{12} \text{ Pa s}$ ¹⁵⁾ となるように定めた。結果を Fig. 3 (a) に示す。図の上側の曲線群は実験値 $\bar{\eta}_{ex}$ であり、下側の曲線群は式(4)において $\Omega = 0$ (p の影響を考慮しない) として求めた計算値 $\bar{\eta}_{th}$ である。 $\log \bar{\eta}_{th}$ の目盛が $\log \bar{\eta}_{ex}$ の目盛の10倍になっていることから明らかなように、 $\bar{\eta}_{th}$ は $\bar{\eta}_{ex}$ に比べ高ひずみ速度側で急激に小さくなる。また、 $\Omega \approx 0$ として静水圧の影響を考慮した場合、 $\bar{\eta}_{th}$ はさらに低い値として求まる。したがって、既報と同様に、 $\bar{\eta}_{th}$ と $\bar{\eta}_{ex}$ とが一致する場合は少ない。

ところで、Robertson が用いた式(1)と(2)は、Eyring の粘性式¹³⁾

$$\dot{\gamma} = C_1 T \exp\left(-\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right) \sinh\left(\frac{\tau v_a}{2kT}\right) \quad (7)$$

Fig. 3 Comparison between logarithm of experimental and theoretical tensile viscosities, $\bar{\eta}_{ex}$ and $\bar{\eta}_{th}$, for PVC at upper (a) and lower yield point (b). $\bar{\eta}_{th}$ was calculated from eq. (2), (3) and (4).

において、せん断応力が微小である ($\tau \approx 0$) と仮定した場合の式と同じ形であり、式(2)の定数を $A = 2k/C_1 v_a$ とすれば、双方の式は一致する。しかし、ガラス状の高分子が塑性流れを起こす際には、一般に破壊応力と比較しうるオーダーの高応力が働いている。そこで $\tau \gg 0$ と仮定して、その場合の式(7)の近似式

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{C_1 T}{2}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_\eta}{RT}\right) \exp\left(\frac{\tau v_a}{2kT}\right) \quad (8)$$

により、Robertson の構造温度の理論 (式(4)) を検証した。

$\tau = \sigma/2$ および $\dot{\gamma} = 3\dot{\epsilon}/2$ の関係を式(8)に代入し、両辺の対数をとると、

$$\frac{\sigma}{T} = \frac{9.21k}{v_a} \left(\log \dot{\epsilon} - \log \frac{C_1 T}{3} + \frac{0.434 \Delta H_\eta}{RT} \right) \quad (9)$$

を得る。Robertson の式(4)を検証するためには、式(9)が Fig. 2 の実験結果に一致するよう ΔH_η を求め、これを式(3)に代入して θ_1 を計算し、一方で式(4)より θ_1 の理論値を計算し、両者を比較すればよい。Fig. 2 で同一の σ_u/T の値において隣り合う曲線の傾きが同じであると仮定すれば、 ΔH_η は横軸方向の曲線間隔から近似的に求まる。 ΔH_η の結果は、後に述べる現象論の検証に必要なので、温度を横軸にとり Fig. 4 にまとめておいた。こうして求めた ΔH_η を式(3)に代入し得られる構造温度の実験値を θ_1^* で表すことにし、式(4)から計算される θ_1 と比較した。ただし、式(4)の係数には、式(2)の検証で使用したのと同じ値を使った。結果を Fig. 5 に示す。横軸は便宜的に $\log \dot{\epsilon}$ とし、 θ_1^* は白丸で、また θ_1 は $\Omega = 0$, 0.045 および 0.075 nm^3 とした場合について、それぞれ一点鎖線、実線および破線で示した。低温側では $\log \dot{\epsilon}$ の増加に対し、 θ_1 と θ_1^* は同様に増加するが、 $T_g (63^\circ\text{C})$ の近傍では $\log \dot{\epsilon}$ の増加に対し、 θ_1^* は逆に減少し、広い範囲での一致は得られない。この結果は前報⁵⁾でのポリカーボネートの結果と定性的に同じである。

さて、Argon 理論の検証では、式(5)と(8)が同じ形であるから、理論値 ΔG_f^* とそれに対応する実験値 $\Delta H_\eta - (\tau v_a/2)$ を比較した。せん断活性化体積 v_a は、式(9)に見るように Fig. 2 の曲線の傾き $\partial(\sigma/T)/\partial(\log \dot{\epsilon})$ から求め、すでに求めた ΔH_η とから、実験値 $\Delta H_\eta - (\tau v_a/2)$ の値が得られる。一方、式(6)による ΔG_f^* の計

Fig. 4 Apparent activation energy ΔH_η for plastic flow at upper yield point plotted against temperature.

Fig. 5 Comparison between Robertson's theoretical structural temperature θ_1 and the experimental value θ_1^* at upper yield point for PVC. θ_1^* was calculated by using eq. (3). In the calculation, ΔH_η in Fig. 4 was used.

算では、 $\mu = E/3$ と仮定し各温度での縦弾性係数 E として $t = 0.1$ s における $E(t)$ の値を用い、セグメントの回転角 ω は 1.40、円筒状と仮定した分子鎖の半径 a は 0.92 nm とし、 ν は 0.5 とした。結果を Fig. 6 に示す。図の左側が実験値、右側が理論値で、実験値は温度の上昇につれて急激に大きくなるのに対し、計算値は逆に減少している。

次に現象論を見てみよう。Bauwens ら¹⁶⁾は PVC の延伸試験を T_g を含む温度域で行い、 $\sigma_u/T \sim \log \dot{\epsilon}$ の図を 3 つの区域に分けて説明した。まず、 $T < T_g$ で高ひずみ速度側の区域 I では、データはガラス転移の影響を受けない平行な直線となり、 $\Delta H_\eta = 70.5$ kcal/mol (295 kJ/mol) の Eyring 式で表される。 $T \geq T_g$ の区域 II では、低ひずみ速度側の曲線部分を無視して重ね合わせを行えば、自由体積理論 (あるいは WLF 式) によく一致する。 $T < T_g$ で低ひずみ速度側の区域 III では、データは本報と同様の曲線であり、この挙動については説明が困難だと述べている。同様の結果は、Brady ら⁹⁾によりポリスチレンについて報告されている。彼らは低温側での ΔH_η の値が、 β 分散の粘弾性的緩和時間の活性化エネルギーに近いことから、 T_g より低温側での流れには β 分散の分子運動が寄与し T_g において主鎖のミクロブラウン運動に移ると説明した。これらの現象論は、先に Fig. 4 に示した ΔH_η の変化を比較的良好に説明している。しかし、微小変位粘弾性的緩和時間の活性化エネルギー ΔH_a は、時間因子に依存しないのに対し、 T_g 近くでの ΔH_η のピークの値はひずみ速度の減少につれて減少し、低温側でも ΔH_η はひずみ速度に依存してい

Fig. 6 Comparison between Argon's theoretical activation energy ΔG_f^* and the corresponding experimental value $\Delta H_\eta - (\tau v_a/2)$ at upper yield point for PVC.

る。また、PVC の β 転移の活性化エネルギーは 14 kcal/mol⁸⁾ (59 kJ/mol) 程度で、Fig. 4 の低温側の ΔH_η よりもはるかに低い。これらのことは、 σ_u の挙動を微小変位粘弾性的分子運動のみで説明するのが、必ずしも容易でないことを示している。

以上の結果、 σ_u の挙動はすでに検討した他の高分子の場合と同様に、ガラス転移の影響を強く受けることが明らかになった。また、流れの分子論との良い一致は見られなかった。次節では下降伏点について検討する。

3・4 下降伏点における塑性流れ

下降伏応力 σ_l および下降伏点におけるひずみ速度 $\dot{\epsilon}$ は、試片が均一に伸びたとみなして計算した。ただし、降伏の過程で目立ったくびれを起こした試片のデータは、実験結果から除外した。 σ_l/T と $\log \dot{\epsilon}$ の関係を Fig. 7 に示す。白丸および黒丸が示す実験値は、各温度で緩やかな曲線となるので、1 ないし 2 個の

Table I. Eyring coefficients at lower yield point.

No. ^{a)}	ΔH_η (kJ/mol)	v_a (nm³)	$\log C_1$
I	415	5.17	58.86
II	462	5.65	65.94
III	486	6.20	69.43
IV	514	6.87	73.49
V	548	7.48	78.56
VI	594	8.20	85.52
VII	649	9.08	93.89
VIII	688	9.78	99.83
IX	730	10.59	106.17
X	782	11.56	114.06

^{a)} Roman numerals correspond to those in Fig. 7.

Fig. 7 Ratio of lower yield stress σ_l to temperature T for PVC plotted against $\log \dot{\epsilon}$. Short straight lines were used to evaluate the Eyring coefficients, and roman numerals correspond to those in Table I.

Eyring 式によって、この結果を表現することはむずかしい。

Robertson の粘度式(2)について検証した結果を Fig. 3(b) に示す。上側の曲線群は実験値 $\bar{\eta}_{ex}$ であり、下側の曲線群は前節と同じ係数値を使って式(4), (3), (2)の順に計算した理論値 $\bar{\eta}_{th}$ である。 $\bar{\eta}_{th}$ は $\bar{\eta}_{ex}$ に比べ高ひずみ速度側で急激に減少し、この傾向は静水圧 p の影響を考慮しても変わらない。

次に、Eyring 式(9)により θ_1 を検討してみる。既報^{4),5)}で用いた $\sigma_l/T \sim \log \dot{\epsilon}$ の曲線を折れ線により近似する方法は、本報の Fig. 7 の結果についてもほぼ全域で適用することができた。図中の各線分は、Table I にまとめた Eyring 係数により計算したものである。Table I の ΔH_η から求まる θ_1^* と、式(4)により計算した θ_1 を Fig. 8 で比較した。ただし、式(4)の係数には前節と同じ値を用いた。 θ_1 を曲線で、一方 θ_1^* はその値を求めた ΔH_η の線分が、実験結果によく適合する $\log \dot{\epsilon}$ の位置に白丸で示した。 $\Omega = 0.045 \text{ nm}^3$ として p の影響を考慮すると、理論値 θ_1 は量的にも θ_1^* に一致する場合が多い。

Eyring 係数 ΔH_η , v_a および $\log C_1$ の間の実験的な関数関係を調べるために、 ΔH_η を横軸にして v_a と $\log C_1$ の変化をプロットし、Fig. 9 に示した。図中の二直線は、それぞれ次の式で表される。

$$v_a = 0.01764 \Delta H_\eta - 2.29 \quad (10)$$

$$\log C_1 = 0.1505 \Delta H_\eta - 3.72 \quad (11)$$

v_a および $\log C_1$ は、それぞれ ΔH_η とよい相関（相関係数 r はそれぞれ 0.9988, 0.99998）を示す。すなわち、 σ_l について実験的

Fig. 8 Comparison between θ_1 and θ_1^* at lower yield point for PVC. θ_1^* was calculated by using eq. (3). In the calculation, ΔH_η in Table I was used.

Fig. 9 Linear relations among the experimental Eyring coefficients obtained at lower yield point, ΔH_η , v_a and $\log C_1$.

Fig. 10 Comparison between ΔG_f^* and $\Delta H_\eta - (\tau v_a/2)$ at lower yield point for PVC.

に求まる Eyring 係数の間には、ほぼ一次の関係が存在している。同様の結果は、ポリメタクリル酸メチルなどの高分子についても認められている^{4),5)}。係数間にこのような直線関係が存在することは、未だほとんど知られていないようであり、この件についての考察は今後の重要な課題の一つであると考えている。

続いて、 σ_i について Argon の理論値 ΔG_f^* と、その実験値 $\Delta H_\eta - (\tau v_a/2)$ を比較した。結果を Fig. 10 に示す。ただし、式(6)の係数には前節と同じ値を用いた。低温側では両者の値は量的に近いが、理論値の $\log \dot{\epsilon}$ に対する変化が比較的なだらかなのに対し、実験値の変化は急である。また、 ΔG_f^* は実験値に比べ T_g 近くで急激に小さくなる。

最後に、現象論について述べておこう。 σ_i から求まる ΔH_η は、Table I と Fig. 7 に見られるように、ひずみ速度が大きくなるほど減少し、明らかにひずみ速度依存性を示す。また、 σ_i の場合には σ_u に見られたガラス転移の影響が認められない。これらの結果は、微小変位粘弾性のデータと対応するところがないので、下降伏点での塑性流れを微小変位での分子運動と関連づけて説明することは困難である。

以上の結果、Duckett ら¹²⁾により一部改良を加えられた Robe-

rtson の構造温度の理論は、PVC の下降伏点の実験結果とよく適合することが明らかになった。すでに報告したように、ポリメタクリル酸メチル⁴⁾、ポリスチレンおよびポリカーボネート⁵⁾の場合にも同様の結果が得られており、線状無定形高分子の下降伏点には、構造温度の理論がよく適合することが、さらに確認されたことになる。

(本報の一部は、1980年10月22日第28回レオロジー討論会において講演した。)

文 献

- 1) Ward, I.M., *J. Mater. Sci.*, **6**, 1397 (1971).
- 2) Robertson, R.E., *J. Chem. Phys.*, **44**, 3950 (1966).
- 3) Argon, A.S., *Phil. Mag.*, **28**, 839 (1973).
- 4) 南斎征夫, 高分子論文集, **38**, 399 (1981).
- 5) 南斎征夫, 日本レオロジー学会誌, **10**, 61 (1982).
- 6) Roetting, J.A., **6**, 311 (1965).
- 7) Zitek, P. and J. Zelinger, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 1243 (1970).
- 8) Bauwens-Crowet, C., J.C. Bauwens and G. Homès, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 735 (1969).
- 9) Brady, T.E. and G.S.Y. Yeh, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B9**(4), 695 (1974).
- 10) Kambour, R.P. and R.E. Robertson, "Polymer Science", **1**, 791 (1972), A.D. Jenkins, Ed., North-Holland, Amsterdam.
- 11) Ferry, J.D., "Viscoelastic Properties of Polymer", Chapter 11 (1961), John Wiley & Sons, New York.
- 12) Duckett, R.A., S. Rabinowitz, and I.M. Ward, *J. Mater. Sci.*, **5**, 909 (1970).
- 13) Glasstone, S., K.J. Laidler and H. Eyring, "The Theory of Rate Process", p. 480 (1941), McGraw-Hill, New York.
- 14) Gibbs, J.H. and E.A. DiMarzio, *J. Chem. Phys.*, **28**, 373 (1958).
- 15) Miller, A.A., *J. Polym. Sci.*, **A**, **2**, 1095 (1964).
- 16) Bauwens, J.C., C. Bauwens-Crowet and G. Homès, *J. Polym. Sci.*, **A-2**, **7**, 1745 (1969).